



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 37 855 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**C 08 G 77/458**

21 Aktenzeichen: 101 37 855.6  
22 Anmeldetag: 2. 8. 2001  
43 Offenlegungstag: 27. 2. 2003

DE 101 37 855 A 1

71 Anmelder:  
Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,  
81379 München, DE

74 Vertreter:  
Fränke, E., Dr., 81737 München

72 Erfinder:  
Schäfer, Oliver, Dipl.-Chem. Dr., 81377 München,  
DE; Pachaly, Bernd, Dipl.-Chem. Dr., 84561  
Mehring, DE; Delica, Sabine, 81673 München, DE;  
Schindler, Wolfram, Dipl.-Chem. Dr., 82008  
Unterhaching, DE

56 **Entgegenhaltungen:**

DE 43 44 082 C1  
DE 39 02 483 A  
DE 25 00 020 A  
US 31 46 250 A  
EP 03 80 236 A1  
EP 02 50 248 A  
JP 63-0 89 543 A  
JP 61-0 00 431 A  
JP 61-0 00 430 A  
JP 59-0 87 004 A  
JP 01-1 23 815 A

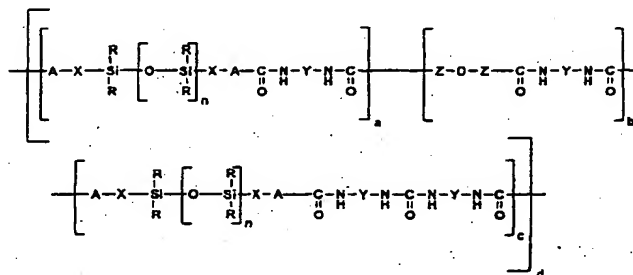
Macromolecules, 1990, Bd. 23, H. 5, S. 1244;  
Polymer, 1984, Bd. 25, S. 1800;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Organopolysiloxan/Polyharnstoff/ Polyurethan-Blockcopolymere

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Organopolysiloxan/  
Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer (A) der allge-  
meinen Formel (1)



welches erhältlich ist durch ein Verfahren, welches zwei  
Schritte umfasst, wobei  
R, X, A, Y, D, n, a, b, c und d die in Anspruch 1 angegebe-  
nen Bedeutungen aufweisen.

DE 101 37 855 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymere.

[0002] Die Eigenschaften von Polyurethanen und Siliconelastomeren sind in weiten Bereichen komplementär. Polyurethane zeichnen sich durch ihre hervorragende mechanische Festigkeit, Elastizität und eine sehr gute Haftung, Abriebfestigkeit sowie eine einfache Verarbeitung durch Extrusion aus der Schmelze aus. Siliconelastomere dagegen besitzen eine ausgezeichnete Temperatur-, UV-, und Bewitterungsstabilität. Dabei behalten sie ihre elastischen Eigenschaften bei tieferen Temperaturen bei und neigen deshalb auch nicht zur Versprödung. Daneben besitzen sie spezielle wasserabweisende und antihafende Oberflächeneigenschaften.

[0003] Herkömmliche Polysiloxane werden für Elastomere, Dichtungen, Kleb- und Dichtstoffe oder Antihafbeschichtungen in Form thixotroper Pasten angewendet. Um die gewünschten Endfestigkeiten zu erreichen, wurden unterschiedliche Härtungswege der Massen entwickelt, mit dem Ziel, die gewünschten Strukturen zu festigen und die mechanischen Eigenschaften einzustellen. Meist müssen die Polymere aber durch den Zusatz von verstärkend wirkenden Additiven, wie beispielsweise pyrogenen Kieselsäuren abgemischt werden, um ausreichende mechanische Eigenschaften zu erreichen.

[0004] Bei den Härtungssystemen unterscheidet man im Wesentlichen zwischen Hochtemperatur vulkanisierenden Systemen (HTV) und Raumtemperatur vulkanisierenden Systemen (RTV). Bei den RTV-Massen gibt es sowohl ein- (1K) als auch zweikomponentige (2K) Systeme. In den 2K-Systemen werden die beiden Komponenten gemischt und damit katalytisch aktiviert und ausgehärtet. Der Härtungsmechanismus und der benötigte Katalysator können dabei unterschiedlich sein. Üblicherweise erfolgt die Härtung durch eine peroxidische Vernetzung, durch Hydrosilylierung mittels Platinkatalyse oder z. B. durch Kondensationsreaktionen. Solche 2K-Systeme besitzen zwar sehr lange Topfzeiten, zur Erreichung optimaler Eigenschaften müssen jedoch die Mischungsverhältnisse beider Komponenten genau eingehalten werden, was zu einem erhöhten apparativen Aufwand bei der Verarbeitung führt. 1K-Systeme härten ebenfalls durch eine peroxidische Vernetzung, durch Hydrosilylierung mittels Platinkatalyse oder z. B. durch Kondensationsreaktionen. Hier jedoch ist entweder ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt zum Eincompoundieren des Vernetzungskatalysators erforderlich oder die Massen haben nur eine begrenzte Topfzeit. All diesen Systemen ist jedoch gemeinsam, daß die Produkte nach der Verarbeitung unlöslich sind und z. B. auch nicht mehr recycelt werden können.

[0005] Daher sollte die Kombination von Urethan- und Silicon-Polymeren Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften zugänglich machen, die sich zugleich durch eine gegenüber den Siliconen stark vereinfachten Verarbeitungsmöglichkeiten auszeichnen, jedoch weiterhin die positiven Eigenschaften der Silicone besitzen. Die Kombination der Vorteile beider Systeme kann daher zu Verbindungen mit niedrigen Glastemperaturen, geringen Oberflächenenergien, verbesserten thermischen und photochemischen Stabilitäten, geringer Wasseraufnahme und physiologisch inerten Materialien führen.

[0006] Untersuchungen wurden durchgeführt, um die schlechten Phasenverträglichkeiten der beiden Systeme zu überwinden. Durch Herstellung von Polymerblends konnten nur in wenigen speziellen Fällen ausreichende Verträglichkeiten erreicht werden. Erst mit der in I. Yilgör, Polymer, 1984 (25), 1800 und in EP-A-250248 beschriebenen Herstellung von Polydiorganosiloxan-Harnstoffblockcopolymeren konnte dieses Ziel erreicht werden. Die Umsetzung der Polymerbausteine erfolgt letztlich nach einer vergleichsweise einfachen Polyaddition, wie sie für die Herstellung von Polyurethanen angewendet wird. Dabei werden als Ausgangsmaterialien für die Siloxan-Harnstoff-Copolymere als Siloxanbausteine aminoalkylterminierte Polysiloxane verwendet. Diese bilden die Weichsegmente in den Copolymeren, analog zu den Polyethern in reinen Polyurethansystemen. Als Hartsegmente werden gängige Diisocyanate eingesetzt, wobei diese auch noch durch Zusatz von Diaminen, wie z. B. 1,6-Diaminohexan oder Dihydroxyverbindungen wie z. B. Butandiol zur Erreichung höherer Festigkeiten modifiziert werden können. Die Umsetzung der Aminoverbindungen mit Isocyanaten erfolgt dabei spontan und benötigt in aller Regel keinen Katalysator.

[0007] Die Silicon- und Isocyanat-Polymerbausteine sind in einem weiten Bereich problemlos mischbar. Die mechanischen Eigenschaften werden durch das Verhältnis der unterschiedlichen Polymerblöcke Silicon-Weichsegmente und Harnstoff-Hartsegmente und wesentlich durch das verwendete Diisocyanat bestimmt. Durch die starken Wechselwirkungen der Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffeinheiten besitzen diese Verbindungen einen definierten Erweichungspunkt und es werden thermoplastische Materialien erhalten. Der Einsatz dieser thermoplastischen Materialien ist in vielen Anwendungen denkbar: in Dichtmassen, Klebstoffen, als Material für Fasern, als Kunststoffadditiv z. B. als Schlagzähverbesserer oder Flammenschutzmittel, als Material für Entschäumerformulierungen, als Hochleistungspolymer (Thermoplast, thermoplastisches Elastomer, Elastomer), als Verpackungsmaterial für elektronische Bauteile, in Isolations- oder Abschirmungsmaterialien, in Kabelummantelungen, in Antifoulingmaterialien, als Additiv für Putz-, Reinigungs- oder Pflegemittel, als Additiv für Körperpflegemittel, als Beschichtungsmaterial für Holz, Papier und Pappe, als Formtrennmittel, als biokompatibles Material in medizinischen Anwendungen wie Kontaktlinsen, als Beschichtungsmaterial für Textilfasern oder textile Gewebe, als Beschichtungsmaterial für Naturstoffe wie z. B. Leder und Pelze, als Material für Membranen und als Material für photoaktive Systeme z. B. für lithographische Verfahren, opt. Datensicherung oder opt. Datenübertragung.

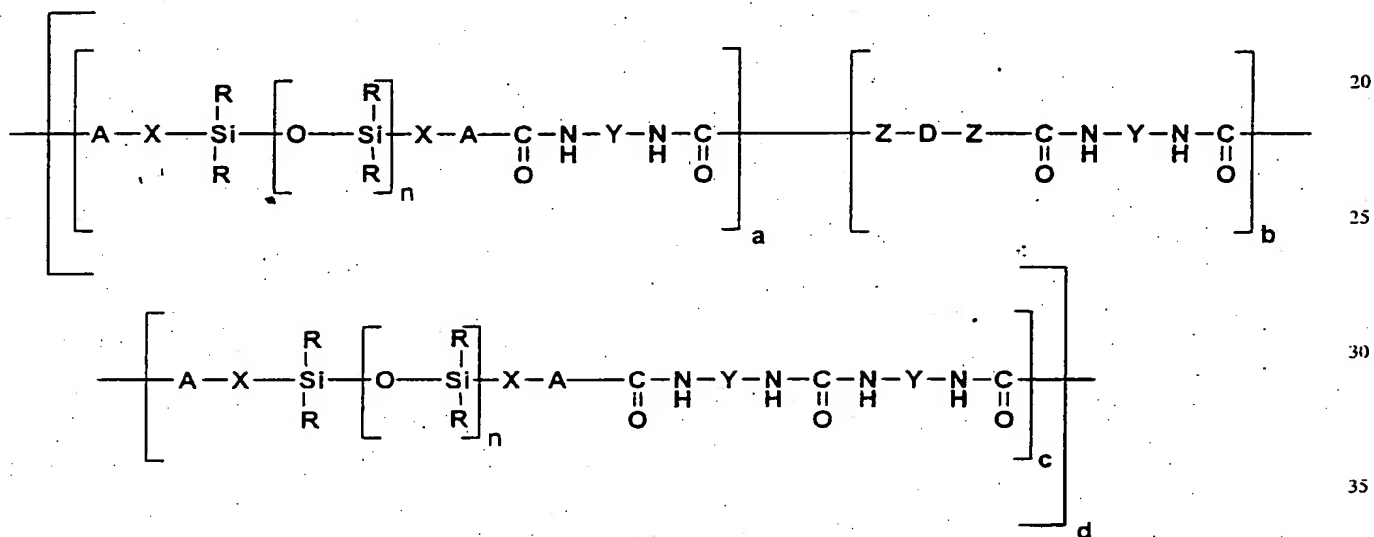
[0008] Es bestand also ein Bedarf an Siloxan-Harnstoff-Copolymeren, welche hohe Molekulargewichte und dadurch bedingt günstige mechanische Eigenschaften wie z. B. hohe Reißfestigkeiten und Reißdehnungen aufweisen und zusätzlich gute Verarbeitungseigenschaften, wie niedrige Viskosität und Lösungsmittelfreiheit zeigen. Ein weiterer Härtungsschritt zur Vernetzung dieser Materialien ist nicht nötig, da diese durch schmelzbare Bestandteile physikalische Vernetzungsstellen aufweisen, welche durch Temperaturerhöhung wieder zerstört und neu orientiert werden können. Weiterhin sollte gewährleistet sein, daß diese Materialien aus preisgünstigen und einfach zugänglichen Edukten hergestellt werden können, um mit bereits bestehenden Systemen auch in ökonomischer Hinsicht konkurrieren können.

[0009] Sowohl bei Yilgör et al. als auch in EP-A-250248 werden die als Edukt verwendeten aminoalkylfunktionelle Siloxane über Äquilibrierungsreaktionen hergestellt. Dabei wird in EP-A-250248 beschrieben, daß ausschließlich über eine mit speziellen Äquilibrierungskatalysatoren besonders sorgfältig durchgeführte Äquilibrierungsreaktion aminoal-

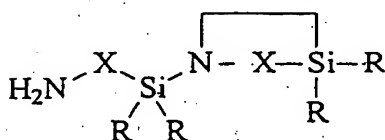
kylterminierte PDMS-Ketten erhalten werden, die auch in höheren Molekulargewichtsbereichen eine ausreichende Reinheit besitzen, um bei der Reaktion mit Diisocyanaten die für gute mechanische Eigenschaften der Endpolymere erforderlichen hohen Molekulargewichte sicherzustellen.

[0010] Über Äquilibrierungsreaktionen hergestellte difunktionelle Siliconöle haben jedoch mehrere Nachteile: Die in EP-A-250248 beschriebene Äquilibrierungsreaktion ist eine sehr langwierige Reaktion, bei der außerdem ein sehr teures Edukt wie Bisaminopropyltetramethyldisiloxan und spezielle Katalysatoren verwendet werden müssen, welche extra synthetisiert werden müssen. Dies ist aus ökonomischer Sicht ungünstig. Weiterhin muß am Ende der Äquilibrierungsreaktion der Katalysator entweder thermisch deaktiviert oder neutralisiert werden, was zu Katalysatorresten und somit Verunreinigungen im Endprodukt führt, die Auswirkungen auf die thermische Beständigkeit der so hergestellten Materialien haben. Diese Verunreinigungen sind ebenfalls für einen starken Eigengeruch der daraus synthetisierten Materialien verantwortlich. Weiterhin müssen noch ca. 15% Siloxancyklen entfernt werden, was aber in der Regel technisch nicht vollständig möglich ist, so daß solche Siloxancyklen im Produkt verbleiben und aus Folgeprodukten ausschwitzen. Während der thermischen Behandlung neigen die so hergestellten Siliconöle dazu, einen deutlich sichtbaren Gelbstich anzunehmen.

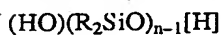
[0011] Gegenstand der Erfindung ist ein Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer (A) der allgemeinen Formel (1)



welches erhältlich ist durch ein Verfahren, welches zwei Schritte umfaßt, wobei im ersten Schritt ein cyclisches Silazan der allgemeinen Formel (2)



mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (3),

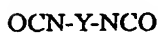


zu Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4)



umgesetzt wird, und

im zweiten Schritt das Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4) mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5)



polymerisiert wird, wobei

R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

X einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,

A ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,

Z ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,

R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlen-

stoffatomen,

D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,

5 n eine Zahl von 1 bis 4000,

a eine Zahl von mindestens 1,

b eine Zahl von 0 bis 40,

c eine Zahl von 0 bis 30 und

d eine Zahl größer 0 bedeuten.

10 [0012] Die Herstellung des Aminoalkylpolydiorganosiloxans der allgemeinen Formel (4) ist kostengünstig, verläuft unter schonensten Bedingungen und führt zu Produkten, die farblos und geruchsfrei sind. Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4) enthält weder cyclische Siliconverbindungen, da diese schon auf der Stufe der Silanol-terminierten Edukte der allgemeinen Formel (3) entfernt wurden, noch Äquilibrierungskatalysatoren oder deren Reste, da die Umsetzung von Silanol-Gruppen mit dem Heterocyclus der allgemeinen Formel (2) unkatalysiert in sehr kurzer

15 Zeit erfolgt. Daher sind diese funktionalisierten Siliconöle und deren Folgeprodukte geruchsfrei und farblos.

[0013] Idealerweise werden im ersten Schritt die Heterocyclus der allgemeinen Formel (2) und die Silanol-Gruppen enthaltenden Edukte in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, da so die Entfernung überschüssigen Heterocyclusses unterbleiben kann. Hierzu wird vorzugsweise der Gehalt an aktivem H im Silanol terminiertem Edukt z. B. durch Titration bestimmt, um so eine zumindest äquimolare Menge an Heterocyclen zugeben zu können. Man erhält Bisaminoalkylterminierte Siloxane der allgemeinen Formel (4) in hoher Reinheit, welche sich ebenfalls zur Herstellung hochmolekularer

20 Siloxan-Harnstoff-Blockcopolymere eignen.

[0014] Zur Erreichung kürzerer Reaktionszeiten bei der Herstellung hochreiner Bisaminoalkylterminierter Silicone der allgemeinen Formel (4) wird vorzugsweise ein kleiner Überschuß der heterocyclischen Verbindung der allgemeinen Formel (2) verwendet, welcher anschließend in einem einfachen zusätzlichen Verfahrensschritt wie z. B. der Zugaben kleiner

25 Mengen an Wasser entfernt werden kann.

[0015] Vorzugsweise bedeutet R einen einwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere nicht substituiert. Besonders bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl, Vinyl und Phenyl.

[0016] Vorzugsweise bedeutet X einen Alkylen-Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist der Alkylen-Rest X nicht unterbrochen.

30 [0017] Vorzugsweise bedeutet A eine NH-Gruppe.

[0018] Vorzugsweise bedeutet Z ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe. Vorzugsweise bedeutet Y einen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise nicht substituiert ist. Vorzugsweise bedeutet Y einen Aralkylen-, linearen oder cyclischen Alkylen-Rest.

35 [0019] Vorzugsweise bedeutet D einen Alkylenrest mit mindestens 2, insbesondere mindestens 4 Kohlenstoffatomen und höchstens 12 Kohlenstoffatomen.

[0020] Ebenfalls vorzugsweise bedeutet D einen Polyoxyalkylenrest, insbesondere Polyoxyethylenrest oder Polyoxypropylenrest mit mindestens 20, insbesondere mindestens 100 Kohlenstoffatomen und höchstens 8001 insbesondere höchstens 200 Kohlenstoffatomen.

[0021] Vorzugsweise ist der Rest D nicht substituiert.

40 [0022] n bedeutet vorzugsweise eine Zahl von mindestens 3, insbesondere mindestens 25 und vorzugsweise höchstens 800, insbesondere höchstens 400, besonders bevorzugt höchstens 250.

[0023] Vorzugsweise bedeutet a eine Zahl von höchstens 50.

[0024] Wenn b ungleich 0, bedeutet b vorzugsweise eine Zahl von höchstens 50, insbesondere höchstens 25.

[0025] c bedeutet vorzugsweise eine Zahl von höchstens 10, insbesondere höchstens 5.

45 [0026] Das Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Copolymer der allgemeinen Formel (1) zeigt hohe Molekulargewichte und gute mechanische Eigenschaften bei guten Verarbeitungseigenschaften.

[0027] Vor allem durch den Einsatz von Kettenverlängerern wie Dihydroxyverbindungen oder Wasser zusätzlich zu den Harnstoffgruppen kann eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden. So können Materialien erhalten werden, die in den mechanischen Eigenschaften mit herkömmlichen Siliconkautschuken durchaus

50 vergleichbar sind, jedoch eine erhöhte Transparenz aufweisen und in die kein zusätzlicher aktiver Füllstoff eingearbeitet werden muß.

[0028] Falls b mindestens 1 ist, kann im zweiten Schritt bis zu 95 Gewichtsprozent, bezogen auf alle eingesetzten

Komponenten, an Kettenverlängerern, die ausgewählt werden aus Diaminen, Isocyanat-geblockten Hydroxy-Verbindungen, Dihydroxy-Verbindungen oder Mischungen davon, eingesetzt werden.

55 [0029] Vorzugsweise weisen die Kettenverlängerer die allgemeine Formel (6)

HZ-D-ZH,

auf, wobei D und Z die vorstehenden Bedeutungen aufweisen. Falls Z die Bedeutung O hat, kann der Kettenverlängerer der allgemeinen Formel (6) auch vor der Umsetzung im zweiten Schritt mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5) umgesetzt werden. Gegebenenfalls kann als Kettenverlängerer auch Wasser eingesetzt werden.

[0030] Vorzugsweise sind im Copolymer der allgemeinen Formel (1) bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen, mindestens 50 Mol-%, insbesondere mindestens 75 Mol-% Harnstoffgruppen enthalten.

65 [0031] Beispiele für die zu verwendenden Diisocyanate der allgemeinen Formel (5) sind aliphatische Verbindungen wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat und Methylendicyclohexyl-4,4'-diisocyanat oder aromatische Verbindungen wie Methylendiphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,5-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, Tetramethyl-m-xyloldiisocyanat oder Mischungen dieser Isocyanate. Ein Beispiel für kommerziell erhältliche Verbindungen sind

die Diisocyanate der DESMODUR®-Reihe (H, I, M, T, W) der Bayer AG, Deutschland. Bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate, bei denen Y ein Alkylenrest ist, da diese Materialien führen, die verbesserte UV-Stabilitäten zeigen, welche bei einer Außenanwendung der Polymere von Vorteil ist.

[0032] Die  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel (6) sind bevorzugt Polyalkylene oder Polyoxoalkylene. Diese sind vorzugsweise weitgehend frei von Kontaminationen aus mono-, tri- oder höherfunktionellen Polyoxoalkylen sein. Hierbei können Polyetherpolyole, Polytetramethylen-diole, Polyesterpolyole, Polycaprolactondiole aber auch  $\alpha,\omega$ -OH-terminierte Polyalkylene auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetatethylen-copolymere, Polyvinylchloridcopolymer, Polyisobutyldiole eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei Polyoxoalkyle verwendet, besonders bevorzugt Polypropylen-glykole. Derartige Verbindungen sind als Basismaterialien unter anderem für Polyurethan-Weichschäume und für Beschichtungsanwendungen kommerziell mit Molekularmassen  $M_n$  bis über 10 000 erhältlich. Beispiele hierfür sind die BAYCOLL® Polyetherpolyole und Polyesterpolyole der Bayer AG, Deutschland oder die Acclaim® Polyetherpolyole der Lyondell Inc., USA. Es können auch monomere  $\alpha,\omega$ -Alkylen-diole, wie Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol oder Hexandiol eingesetzt werden. Weiterhin sind als Dihydroxyverbindungen im Sinne der Erfindung ebenfalls Bishydroxyalkylsilicone zu verstehen, wie sie z. B. von der Firma Goldschmidt unter dem Namen Tego-mer H-Si 2111, 2311 und 2711 vertrieben werden.

[0033] Die Herstellung der oben beschriebenen Copolymere der allgemeinen Formel (1) kann sowohl in Lösung als auch in Festsubstanz, kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Wesentlich dabei ist, dass für die gewählte Polymermischung unter den Reaktionsbedingungen eine optimale und homogene Durchmischung der Bestandteile erfolgt und eine Phasenunverträglichkeit gegebenenfalls durch Lösungsvermittler verhindert wird. Die Herstellung hängt dabei vom verwendeten Lösungsmittel ab. Ist der Anteil der Hartsegmente wie Urethan- oder Harnstoffeinheiten groß, so muss gegebenenfalls ein Lösungsmittel mit einem hohen Löslichkeitsparameter wie beispielsweise Dimethylacetamid gewählt werden. Für die meisten Synthesen hat sich THF als ausreichend gut geeignet erwiesen. Vorzugsweise werden alle Bestandteile in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Besonders bevorzugt ist eine Synthese ohne Lösungsmittel.

[0034] Für die Reaktion ohne Lösungsmittel ist die Homogenisierung der Mischung von entscheidender Bedeutung bei der Umsetzung. Ferner kann die Polymerisation auch durch die Wahl der Reaktionsfolge bei einer Stufensynthese gesteuert werden.

[0035] Die Herstellung sollte für eine bessere Reproduzierbarkeit generell unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Schutzgas, üblicherweise Stickstoff oder Argon erfolgen.

[0036] Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise, wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, durch Zugabe eines Katalysator. Geeignete Katalysatoren für die Herstellung sind Dialkylzinnverbindungen, wie beispielsweise Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-diacetat, oder tertiäre Amine wie beispielsweise N,N-Dimethylcyclohexanamin, 2-Dimethylaminoethanol, 4-Dimethylaminopyridin.

[0037] Bevorzugte Anwendungen der Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Copolymere der allgemeinen Formel (1) sind Verwendungen als Bestandteil in Kleb- und Dichtstoffen, als Basisstoff für thermoplastische Elastomere wie beispielsweise Kabelumhüllungen, Schläuche, Dichtungen, Tastaturmatten, für Membranen, wie selektiv gasdurchlässige Membranen, als Zusatzstoffe in Polymerblends, oder für Beschichtungsanwendungen z. B. in Antihafbeschichtungen, gewebeverträglichen Überzügen, flammgehemmten Überzügen und als biokompatible Materialien.

[0038] Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

[0039] In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und alle Drücke 0,10 MPa (abs.). Alle Viskositäten wurden bei 20°C bestimmt. Die Molekularmassen wurden mittels GPC in Toluol (0,5 ml/min) bei 23°C bestimmt (Säule: PLgel Mixed C + PLgel 100 A, Detektor: RI ERC7515).

#### Vergleichsbeispiel 1

[0040] In einem 2000 ml-Kolben wurden 1550 g Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und 124 g Bisaminopropyltetramethyldisiloxan ( $M = 248$  g/mol) vorgelegt. Anschließend wurden 1500 ppm Tetramethylammoniumhydroxid zugegeben die Mischung wurde bei 100°C für 12 Stunden äquilibriert. Danach wurde für 2 Stunden auf 150°C erhitzt und anschließend 160 g D4-Cylus abdestilliert. Man erhielt so ein Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 3000 g/mol, welches leicht gelblich eingefärbt war und einen deutlich wahrnehmbaren Amingeruch besaß.

#### Vergleichsbeispiel 2

[0041] Aus dem im Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Aminöl wurde in einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler durch Umsetzung mit Diisocyanat ein Blockcopolymer hergestellt. Dabei wurden 40 g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3000) in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,33 g Methylendi-p-phenyldiisocyanat in 20 ml trockenem THF zugetropft und danach 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt. Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von  $M_w$  161000 g/mol, welches in der TMA einen Erweichungsbereich bei 154°C zeigte. Das Blockcopolymer zeigte die gleiche Gelbfärbung wie das als Edukt verwendete Aminöl, was auch durch mehrmaliges Umfällen in Hexan nicht entfernt werden konnte. Der Amin-Geruch war ebenfalls im Polymer noch deutlich wahrnehmbar.

#### Beispiel 1

[0042] In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 1500 g Bishydroxy-terminiertes-Poly-

dimethylsiloxan (Mol-Gewicht 3000 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 116 g 1-(3-Aminopropyl-1,1-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan zugetropft und danach 1 Stunde stehen gelassen. Man erhielt so ein glasklares Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol, das laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR frei von Si-OH-Gruppen war und keinerlei Eigengeruch aufwies.

#### Beispiel 2

[0043] In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 1080 g Bishydroxy-terminiertes-Polydimethylsiloxan (Mol-Gewicht 10800 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 60°C 23,2 g 1-(3-Aminopropyl-1,1-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan zugetropft und danach 5 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man glasklares ein Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 11000 g/mol, das laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR frei von Si-OH-Gruppen war und keinerlei Eigengeruch aufwies.

#### Beispiel 3

[0044] In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 40 g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,33 g Methylendi-pphenyldiisocyanat in 20 ml trockenem THF zugetropft und danach 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt.

[0045] Man erhielt ein klares Copolymer mit einem Molekulargewicht von  $M_w$  161000 g/mol, welches in der TMA einen Erweichungsbereich bei 154°C zeigte und keinen Eigengeruch zeigte.

#### Beispiele 4-9

[0046] Analog zu Beispiel 3 wurde ein Bisaminopropyl-PDMS mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol oder 11000 g/mol mit anderen Diisocyanaten umgesetzt.

Bei- spiel	Aminöl	Diiso- cyanat	Aus- beute	Molekular- gewicht ( $M_w$ ) [g/mol]	Erweichung
4	3200 g/mol	IPDI	95 %	88.000	65 °C
5	3200 g/mol	HMDI	92 %	95.000	63 °C
6	3200 g/mol	TDI	88 %	114.000	131 °C
7	3200 g/mol	TMXDI	96 %	110.000	171 °C
8	3200 g/mol	H12MDI	94 %	97.000	126 °C
9	11000 g/mol	MDI	89 %	154.000	Nicht Bestimmt.
10	11000 g/mol	IPDI	87 %	167.000	Nicht Bestimmt
11	11000 g/mol	TDI	93 %	198.000	Nicht Bestimmt
12	11000 g/mol	H12MDI	91 %	212.000	Nicht Bestimmt

#### Beispiel 13

[0047] In einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg mit 4 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone das Diisocyanat und in der zweiten Heizzone das Aminopropylterminierte Siliconöl dosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 150°C, Zone 4 140°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. Das Diisocyanat (Methylen-bis-(4-Isocyanatocyclohexan)) wurde in Zone 1 mit 304 mg/min dosiert und das Aminöl (3200 g/mol) wurde in Zone 2 mit 3,5 g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein klares Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 110.000 g/mol und einer Erweichungstemperatur von 126°C abgenommen werden, welches kein Eigengeruch aufwies.

## Beispiel 14

[0048] Analog zu Beispiel 13 wurden in einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg (Teach-Line) mit 4 Heizzonen unter Stickstoffatmosphäre bei folgendem Temperaturprofil (Zone 1 30°C, Zone 2 90°C, Zone 3 120°C, Zone 4 130°C, Drehzahl = 50 u/min) das Diisocyanat (Isophorondiisocyanat) in Zone 1 mit 179 mg/min und das Aminöl (3200 g/mol) in Zone 2 mit 3,5 g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein klares, geruchsfreies Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur von 58°C abgenommen werden. Es hatte ein Molekulargewicht von 52.000 g/mol.

## Beispiel 15

[0049] Analog zu Beispiel 13 wurden in einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg (Teach-Line) mit 4 Heizzonen unter Stickstoffatmosphäre bei folgendem Temperaturprofil (Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 170°C, Zone 4 180°C, Drehzahl = 50 u/min) das Diisocyanat (Toluol 2,4-diisocyanat) in Zone 1 mit 111 mg/min und das Aminöl (11.000 g/mol) in Zone 2 mit 5,2 g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur von 87°C abgenommen werden. Es hatte ein Molekulargewicht von 195.000 g/mol.

## Beispiel 16

[0050] In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 32 g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) und 5 g Bishydroxypropyl-PDMS (Tegomer 2711, Th. Goldschmidt AG, Mol-Gewicht 5200) in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Dibutylzinndilaurat wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,5 g Isophorondiisocyanat in 20 ml trockenem THF zugegeben und danach 2 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt.

[0051] Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von Mw 78000 g/mol, welches einen Erweichungspunkt bei 42°C hat.

## Beispiel 17

[0052] In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 32 g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) und 0,9 g Butandiol in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Dibutylzinndilaurat wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 4,5 g Isophorondiisocyanat in 20 ml trockenem THF zugegeben und danach 2 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt. Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von Mw 63000 g/mol.

## Beispiel 18

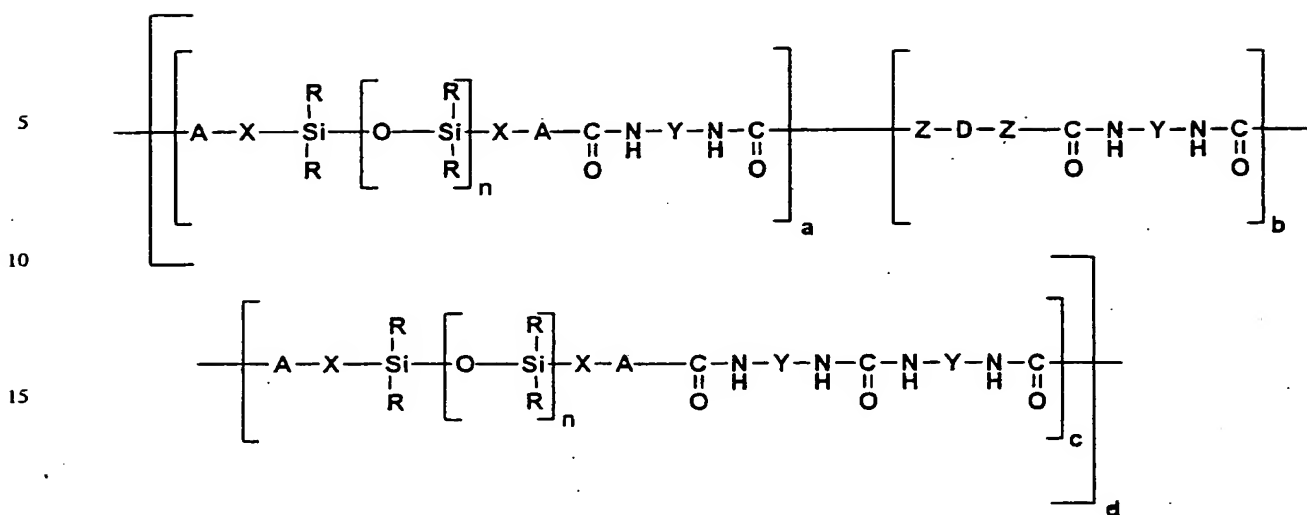
[0053] In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 32 g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) und 1,2 g Hexamethyldiamin in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe einer Lösung von 4,5 g Isophorondiisocyanat in 20 ml trockenem THF wurde 2 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt.

[0054] Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von Mw 73000 g/mol.

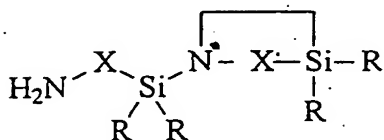
[0055] Die vorangegangenen Beispiele zeigen, daß hochmolekulare Siloxan-Harnstoff-Blockcopolymere auch mit Aminosilikon hergestellt werden können, welche nicht durch besondere Äquilibrierungsreaktionen hergestellt werden. Diese Materialien zeigen nicht nur ein besseres Eigenschaftsbild als die bisher bekannten Materialien (geruchsfrei, absolut farblos), sondern sind auch wesentlich schneller herzustellen.

## Patentansprüche

1. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer (A) der allgemeinen Formel (1)



welches erhältlich ist durch ein Verfahren, welches zwei Schritte umfasst, wobei im ersten Schritt ein cyclisches Silazan der allgemeinen Formel (2)



mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (3),

$(\text{HO})(\text{R}_2\text{SiO})_{n-1}[\text{H}]$

zu Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4)

$\text{H}_2\text{N}-\text{X}-(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{SiR}_2-\text{X}-\text{NH}_2$

umgesetzt wird, und

im zweiten Schritt das Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4) mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5)

$\text{OCN}-\text{Y}-\text{NCO}$

polymerisiert wird, wobei

R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

X einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,

A ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,

Z ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,

R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,

n eine Zahl von 1 bis 4000,

a eine Zahl von mindestens 1,

b eine Zahl von 0 bis 40,

c eine Zahl von 0 bis 30 und

d eine Zahl größer 0 bedeuten.

2. Copolymer nach Anspruch 1, bei dem n eine ganze Zahl von 25 bis 250 bedeutet.

3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R Methyl ist.

4. Copolymer nach Anspruch 1 bis 3, bei dem X gleich Propylen ist.

5. Copolymer nach Anspruch 1-4, bei dem Z eine Aminogruppe ist.

6. Copolymer nach Anspruch 1-4, bei dem Z eine Sauerstoff-Atom ist.

7. Copolymer nach Anspruch 1-6, bei dem Y ein Arazylen-Rest ist.

8. Copolymer nach Anspruch 1-6, bei dem Y ein linearer oder cyclischer Alkylen-Rest ist.



## STN Karlsruhe

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
 ACCESSION NUMBER: 2003-268185 [26] WPIDS  
 DOC. NO. CPI: C2003-070034  
 TITLE: Organopolysiloxane-polyurea-polyurethane block copolymer  
 for use e.g. in adhesives, sealants, thermoplastic  
 elastomers and coatings, obtained from cyclic silazane,  
 hydroxy-terminated silicone and di-isocyanate.  
 DERWENT CLASS: A26 A81 A82 G02 G03 G04  
 INVENTOR(S): DELICA, S; PACHALY, B; SCHAEFER, O; SCHINDLER, W;  
 PACAHLY, B; SCHAFAER, O  
 PATENT ASSIGNEE(S): (ELEK-N) ELEKTROCHEMISCHE IND GMBH; (CONE) CONSORTIUM  
 ELEKTROCHEM IND GMBH; (DELI-I) DELICA S; (PACA-I) PACAHLY  
 B; (SCHA-I) SCHAFAER O; (SCHI-I) SCHINDLER W  
 COUNTRY COUNT: 24  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
WO 2003014194	A1	20030220	(200326)*	GE	24	C08G077-458	
RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR							
W: CN JP PL US							
DE 10137855	A1	20030227	(200326)			C08G077-458<--	
EP 1412416	A1	20040428	(200429)	GE		C08G077-458	
R: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR							
EP 1412416	B1	20040929	(200464)	GE		C08G077-458	
R: BE DE FR GB NL							
US 2004210024	A1	20041021	(200470)			C08G018-00	
DE 50201180	G	20041104	(200474)			C08G077-458	
JP 2004536954	W	20041209	(200481)		40	C08G018-61	
CN 1537128	A	20041013	(200508)			C08G077-458	

## APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 2003014194	A1	WO 2002-EP4601	20020425
DE 10137855	A1	DE 2001-10137855	20010802
EP 1412416	A1	EP 2002-742916	20020425
		WO 2002-EP4601	20020425
EP 1412416	B1	EP 2002-742916	20020425
		WO 2002-EP4601	20020425
US 2004210024	A1	WO 2002-EP4601	20020425
		US 2004-485174	20040129
DE 50201180	G	DE 2002-00201180	20020425
		EP 2002-742916	20020425
		WO 2002-EP4601	20020425
JP 2004536954	W	WO 2002-EP4601	20020425
		JP 2003-519139	20020425
CN 1537128	A	CN 2002-815038	20020425

## FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
EP 1412416	A1 Based on	WO 2003014194
EP 1412416	B1 Based on	WO 2003014194
DE 50201180	G Based on	EP 1412416
	Based on	WO 2003014194
JP 2004536954	W Based on	WO 2003014194

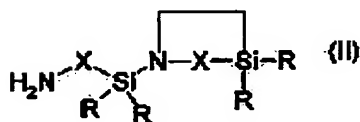
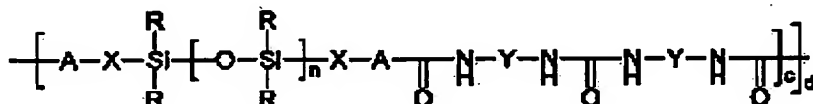
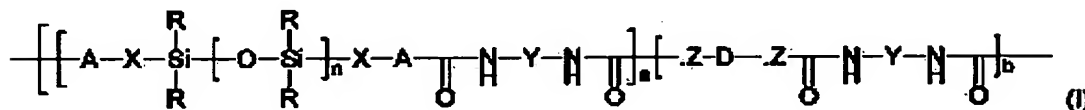
PRIORITY APPLN. INFO: DE 2001-10137855 20010802

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08G018-00; C08G018-61; C08G077-458

SECONDARY: C08L083-10; C09D183-10; C09J183-10

GRAPHIC INFORMATION:



## BASIC ABSTRACT:

WO2003014194 A UPAB: 20030428

NOVELTY - Organopolysiloxane/polyurea/polyurethane block copolymers obtained by reacting a cyclic silazane with a bis-hydroxyl-terminated polydiorgano-siloxane to give a bis-aminoalkyl-terminated polydiorganosiloxane and then polymerizing this with a di-isocyanate.

DETAILED DESCRIPTION - Organopolysiloxane/polyurea/polyurethane block copolymers of formula (I), obtained by (a) reacting a cyclic silazane of formula (II) with an organosilicon compound (III) to give an aminoalkyl-polydiorganosiloxane (IV) and (b) polymerizing (4) with a di-isocyanate of formula (V).

(HO)(R<sub>2</sub>SiO)<sub>n-1</sub>(H) (III)H<sub>2</sub>N-X-(SiR<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>SiR<sub>2</sub>-X-NH<sub>2</sub> (IV)

OCN-Y-NCO (V)

R = 1-20C hydrocarbyl (optionally substituted with F or Cl);

X = 1-20C alkylene (optionally with non-adjacent CH<sub>2</sub> groups replaced by -O-);

A, Z = O or NR';

R' = H or 1-10C alkyl;

Y = 1-20C hydrocarbylene (optionally substituted with F or Cl);

D = 1-700C alkylene (optionally substituted with F, Cl, 1-6C alkyl or 1-6C alkyl ester and optionally with non-adjacent CH<sub>2</sub> groups replaced by -O-, -COO-, -OCO- or -OCOO-);

n = 1-4000;

a = at least 1;

b = 0-40;

c = 0-30; and

d = more than 0.

USE - For the production of adhesives, sealants and thermoplastic elastomers (e.g. for cable sheathing, tubing, seals, keyboard mats and membranes such as selective gas-permeable membranes), as additives in polymer blends, for coating applications (e.g. in anti-adhesive coatings, tissue-compatible coatings and fireproof coatings) and as biocompatible materials.

STN Karlsruhe

ADVANTAGE - Polysiloxane-polyurea-polyurethane block copolymers with high molecular weights (mol. wt.), good mechanical properties (e.g. tensile strength and elongation at break) and good processing properties (e.g. low viscosity, absence of solvent). These polymers can be crosslinked without a further hardening step, simply by heating to bring about the rearrangement of physical crosslinking points associated with fusible components; they are also obtained from readily available, low-cost starting materials.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT:	CPI
FIELD AVAILABILITY:	AB; GI
MANUAL CODES:	CPI: A05-G01A; A05-J04; A06-A00E; A10-D02; A10-D03; G02-A02B2; G02-A02H; G03-B02E; G03-B02E4; G04-B02

*This Page Blank (uspto)*